

24. 3. 200
PCT/JP2004/004007

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 15 APR 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 4月25日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-120921
[ST. 10/C]: [JP2003-120921]

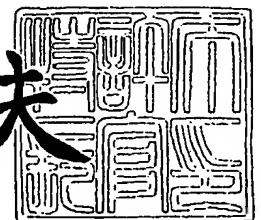
出 願 人
Applicant(s): セントラル硝子株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3004623

【書類名】 特許願
【整理番号】 03K1259
【提出日】 平成15年 4月25日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07D305/00

G03F 7/039

G03F 7/004

H01L 21/027

C23F 1/00

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 番地 セントラル硝子株
式会社 化学研究所内

【氏名】 小森谷 治彦

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 番地 セントラル硝子株
式会社 化学研究所内

【氏名】 角田 真一

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 番地 セントラル硝子株
式会社 化学研究所内

【氏名】 川村 勝則

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 番地 セントラル硝子株
式会社 化学研究所内

【氏名】 小林 悟

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 番地 セントラル硝子株
式会社 化学研究所内

【氏名】 宮澤 覚

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 セントラル硝子株式会社内

【氏名】 前田 一彦

【特許出願人】

【識別番号】 000002200

【氏名又は名称】 セントラル硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013837

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

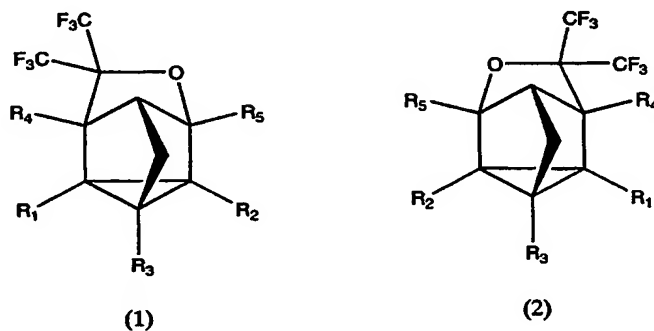
【書類名】 明細書

【発明の名称】 フッ素系環状化合物、フッ素系重合性単量体、フッ素系高分子化合物並びにそれを用いたレジスト材料及びパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の一般式 (1) 又は (2) で表されるフッ素系環状化合物。

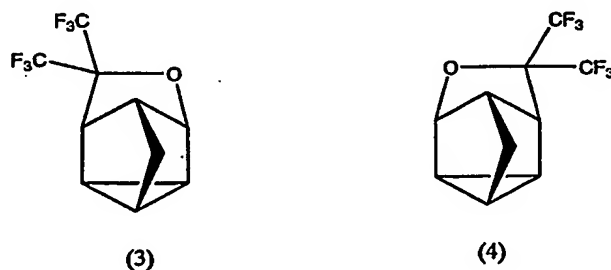
【化 1】



一般式 (1)、(2) 中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ は、水素、アルキル基、水酸基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、カルビノール基、ヘキサフルオロカルビノール基を示す。式中に含まれるヘキサフルオロカルビノール基はその一部又は全部が保護されていてもよく、保護基としては炭素数 1～25 の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基を含む基であって、フッ素原子、酸素原子、窒素原子、カルボニル結合を含んでもよい。

【請求項 2】 下記の構造式 (3) 又は (4) で表されるフッ素系環状化合物。

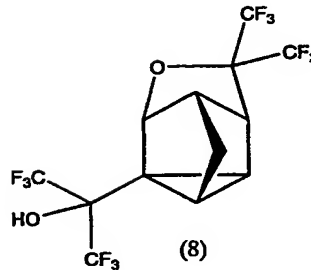
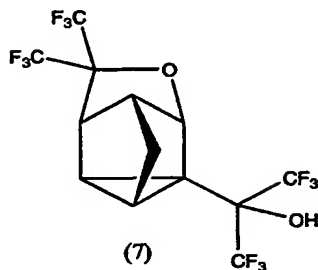
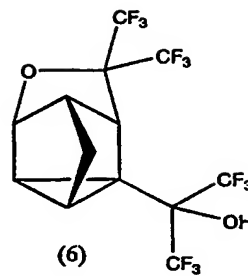
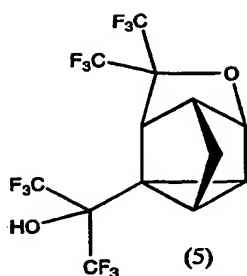
【化 2】



【請求項 3】 下記の構造式 (5) ～ (8) のいずれかで表されるフッ素系

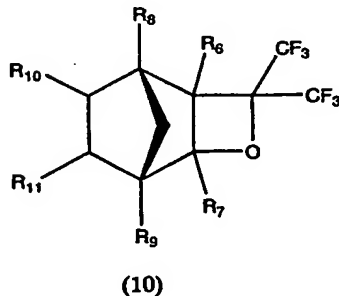
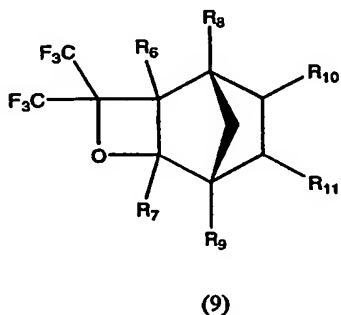
環状化合物。

【化 3】



【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される下記の一般式 (9) 又は (10) で表されるフッ素系環状化合物。

【化 4】



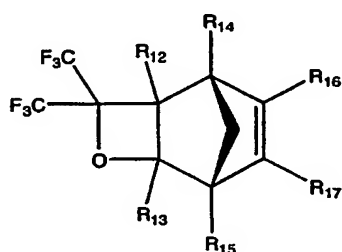
一般式 (9)、(10) 中、R6、R7、R8、R9、R10、R11は、水素、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、水酸基、アルキルオキシ基、ハロゲン化アルキルオキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、ハロゲン化アルキルチオ基、スルホオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、ハロゲン化アルキルスルホニルオキシ基、アルキルシリル基、ハロゲン化アルキルシリル基、アルコキシシリル基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、カルビノール基、ヘキサフ

ルオロカルビノール基を示す。式中に含まれるヘキサフルオロカルビノール基はその一部又は全部が保護されていてもよく、保護基としては炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基を含む基であって、フッ素原子、酸素原子、窒素原子、カルボニル結合を含んでもよい。

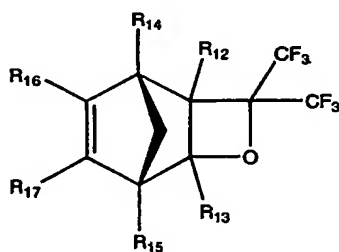
【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される下記の一般式(11)又は(12)で表されるフッ素系環状化合物

。

【化5】



(11)

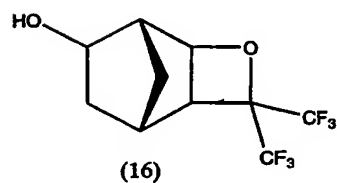
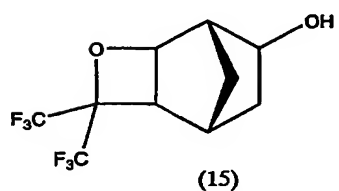
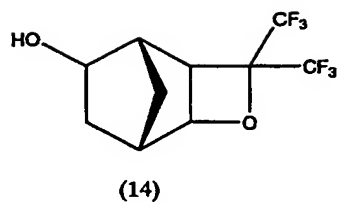
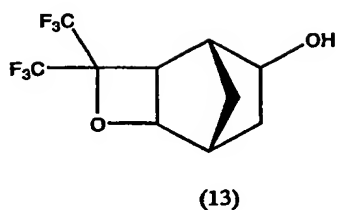


(12)

一般式(11)、(12)中、R12、R13、R14、R15、R16、R17は、水素、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、水酸基、アルキルオキシ基、ハロゲン化アルキルオキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、ハロゲン化アルキルチオ基、スルホオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、ハロゲン化アルキルスルホニルオキシ基、アルキルシリル基、ハロゲン化アルキルシリル基、アルコキシシリル基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、カルビノール基、ヘキサフルオロカルビノール基を示す。式中に含まれるヘキサフルオロカルビノール基はその一部又は全部が保護されていてもよく、保護基としては炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基を含む基であって、フッ素原子、酸素原子、窒素原子、カルボニル結合を含んでもよい。

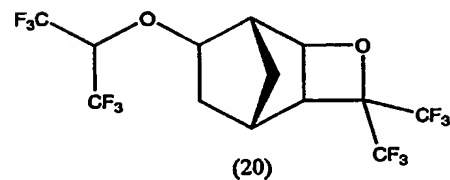
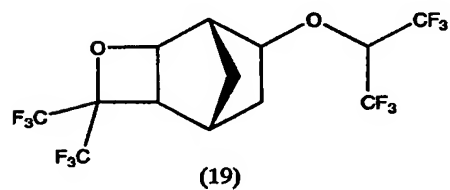
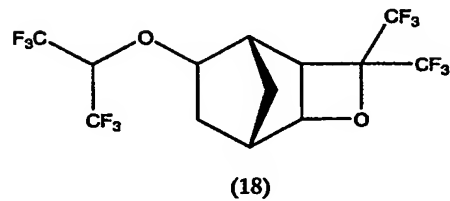
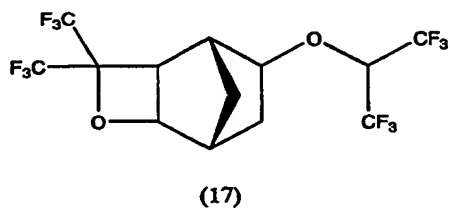
【請求項6】 下記の構造式(13)～(16)のいずれかで表されるフッ素系環状化合物。

【化 6】



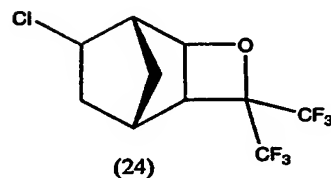
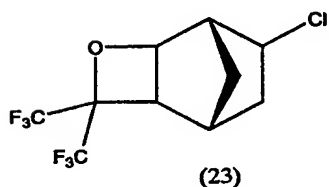
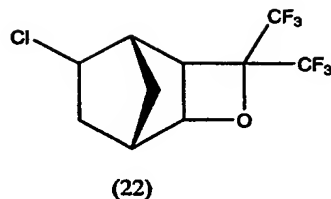
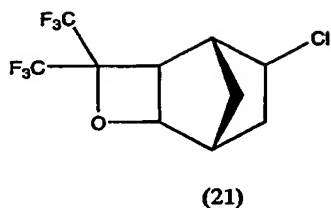
【請求項 7】 下記の構造式 (17) ~ (20) のいずれかで表されるフッ素系環状化合物。

【化 7】



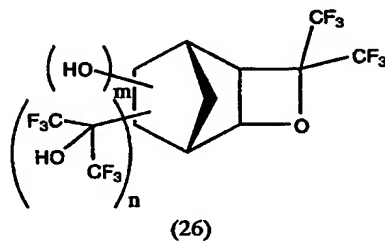
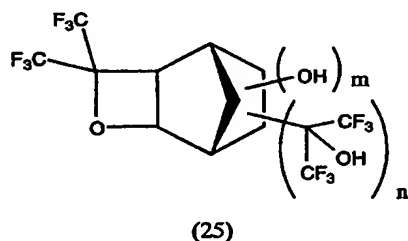
【請求項 8】 下記の構造式 (21) ~ (24) のいずれかで表されるフッ素系環状化合物。

【化 8】



【請求項 9】 下記の構造式 (25) 又は (26) で表される水酸基又はヘキサフルオロカルビノール基を少なくとも一個有するフッ素系環状化合物。

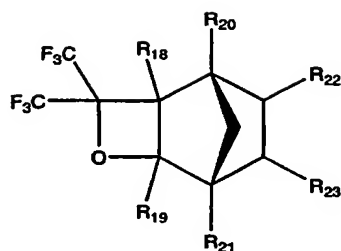
【化 9】



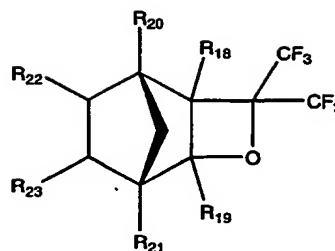
構造式 (25)、(26) 中、 $m+n$ は 1 以上 4 以下の整数を表す。式中含有される水酸基、ヘキサフルオロカルビノール基はその一部又は全部が保護されていてもよく、保護基としては炭素数 1~25 の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基を含む基であって、フッ素原子、酸素原子、窒素原子、カルボニル結合を含んでもよい。

【請求項 10】 請求項 1~9 のいずれか 1 項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される下記の一般式 (27) 又は (28) で表されるフッ素系重合性単量体。

【化10】



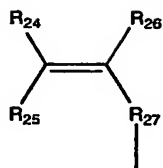
(27)



(28)

一般式 (27)、(28) 中、R18、R19、R20、R21、R22、R23 のいずれか1つは一般式 (29) で表される重合性基であり、R18、R19、R20、R21、R22、R23 のうち重合性基以外の基は水素、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、水酸基、アルキルオキシ基、ハロゲン化アルキルオキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、ハロゲン化アルキルチオ基、スルホオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、ハロゲン化アルキルスルホニルオキシ基、アルキルシリル基、ハロゲン化アルキルシリル基、アルコキシシリル基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、カルビノール基、ヘキサフルオロカルビノール基を示す。一般式 (27)、(28) 中に含まれるヘキサフルオロカルビノール基はその一部又は全部が保護されていてもよく、保護基としては炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基を含む基であって、フッ素原子、酸素原子、窒素原子、カルボニル結合を含んでもよい。一般式 (29) 中、R24、R25、R26 は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。R27 は単結合又はメチレン基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、 $-(C=O)O-$ 、 $-O(C=O)-$ 、ジアルキルシリレン基を示す。

【化 1 1】

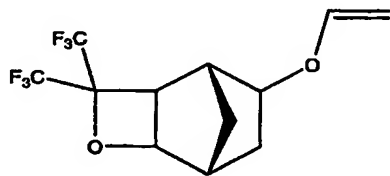


(29)

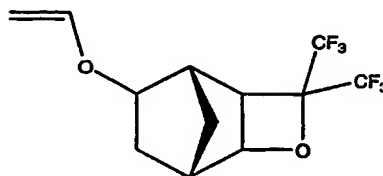
【請求項 1 1】 請求項 1 0 記載の重合性単量体が、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、 α -トリフルオロメチルアクリル酸エステル、ビニルエーテル、アリルエーテルであるフッ素系重合性単量体。

【請求項 1 2】 下記の構造式 (3 0) ~ (3 3) のいずれかで表されるフッ素系重合性単量体。

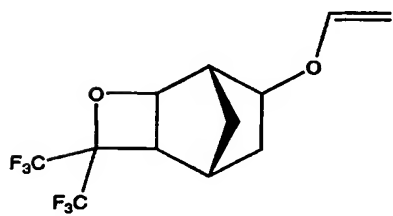
【化 1 2】



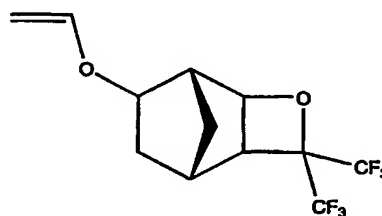
(30)



(31)



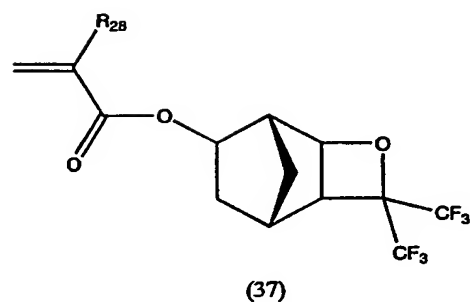
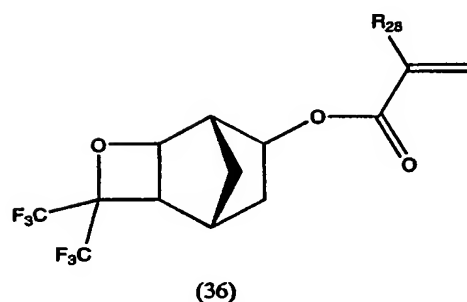
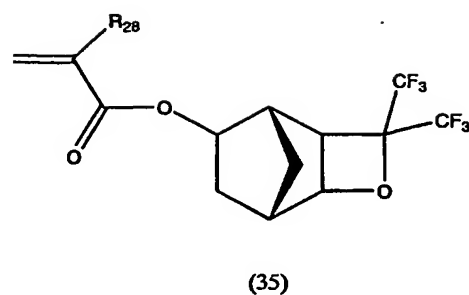
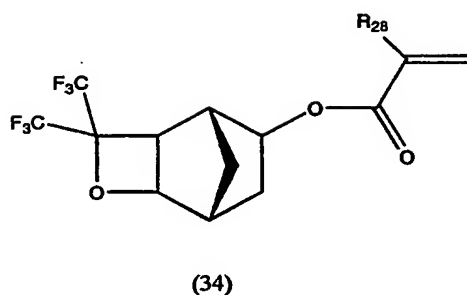
(32)



(33)

【請求項 1 3】 下記の一般式 (3 4) ~ (3 7) のいずれかで表されるフッ素系重合性単量体。

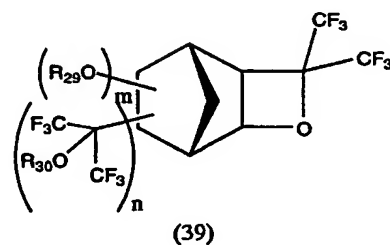
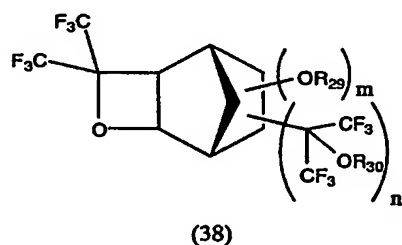
【化 13】



一般式 (34) ~ (37) 中、R28 は水素、メチル基、フッ素、トリフルオロメチル基を示す。

【請求項 14】 下記の構造式 (38) 又は (39) で表される少なくとも一個の重合性基を有するフッ素系環状化合物。

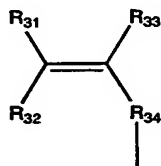
【化 14】



構造式 (38)、(39) 中、 $m+n$ は 1 以上 4 以下の整数を表し、R29、R30 の少なくとも 1 つは一般式 (40) で表される重合性基であり、R29、R30 のうち重合性基以外の基は水素又は保護基を表す。保護基としては炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基を

含む基であって、フッ素原子、酸素原子、窒素原子、カルボニル結合を含んでもよい。下記の一般式(40)中、R₃₁、R₃₂、R₃₃は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。R₃₄は単結合又はメチレン基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキレン基、カルボニル基、ジアルキルシリレン基を示す。

【化15】



(40)

【請求項15】 請求項1～14のいずれか1項に記載のフッ素系環状化合物に含まれるヘキサフルオロカルビノール基の一部又は全部が酸不安定性基で保護されたフッ素系環状化合物。

【請求項16】 請求項1～15のいずれか1項に記載のフッ素系環状化合物を用いて重合又は共重合したフッ素系高分子化合物。

【請求項17】 請求項16記載のフッ素系高分子化合物を用いたレジスト材料。

【請求項18】 請求項17記載のレジスト材料を用いたパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な含フッ素環状化合物及びそれを用いた高分子化合物、特に、最近活発に研究されている真空紫外波長領域のレジスト材料及びパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

フッ素系化合物は、フッ素の持つ撥水性、撥油性、低吸水性、耐熱性、耐候性、耐腐食性、透明性、感光性、低屈折率性、低誘電性などの特徴から先端材料分野を中心として幅広い応用分野で使用又は開発が続けられている。特に各波長における透明性挙動の特徴を生かした場合、コーティング分野で応用されており、低屈折率性と可視光の透明性を応用した反射防止膜、高波長帯（光通信波長帯）での透明性を応用した光デバイス、紫外線領域（特に真空紫外波長域）での透明性を応用したレジスト材料などの分野で活発な研究開発が行われている。これらの応用分野において共通の高分子設計としては、できるだけ多くのフッ素を導入することで各使用波長での透明性を実現しつつ、基板への密着性、高いガラス転移点(硬度)を実現させようとするものである。しかしながら、材料設計としてフッ素含量を高める工夫により各波長での透明性を高めることは種々提案されているが、フッ素含有単量体そのものに同時に親水性、密着性を高める工夫や高T_gを得る工夫をしている例は少ない。最近になって、特に真空紫外線領域の次世代F₂レジスト分野において、ヒドロキシル基含有のフッ素系スチレン（例えば、非特許文献1参照）やヒドロキシル基含有のフッ素系ノルボルネン化合物（例えば、非特許文献2参照）が発表されたことで、フッ素を含有し、かつヒドロキシル基の極性を共存させる考え方が見られるようになってきた。しかしながら、まだ紫外線での透明性とエッチング耐性の両立が不十分であり改善すべき要因は多く存在している。また、重合反応性についても従来のフッ素系ノルボルネン化合物は、ノルボルネン環に直接フッ素原子、トリフルオロメチル基等の電子吸引性基を有し重合性二重結合の電子密度が低下することから、低収率であったり、材料として十分な分子量を得ることができなかつたりと高分子化合物合成の面でも課題が残っていた。従ってこれら既存の化合物が発揮しうる機能は必ずしも充分ではなく、さらに優れた高分子化合物を効率よく与え得る新規な単量体あるいはその原料の創出が望まれていた。

【0003】**【非特許文献1】**

T. H. Fedynyshyn, A. Cabral, et al, J. Photopolym. Sci. Technol., 15,

655-666(2002)

【非特許文献 2】

S. Ishikawa, T. Itani, et al, J. Photopolym. Sci. Technol., 14, 603-612 (2001)

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、新規なフッ素系環状化合物、フッ素系重合性単量体、フッ素系高分子化合物を提供し、紫外線領域から近赤外線領域に至るまでの幅広い波長領域で高い透明性を有し、かつ基板への高い密着性及び成膜性、高いエッチング耐性を併せ持ったレジスト材料、それを用いたパターン形成方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ノルボルナジエン類とヘキサフルオロアセトンから誘導されるオキサシクロペンタン又はオキサシクロブタン構造を有する新規なフッ素系環状化合物を見出し、このフッ素系環状化合物、あるいはその誘導体を用いて重合又は共重合したフッ素系高分子化合物を合成し、高いフッ素含量をもって紫外線領域から近赤外線領域に至るまでの幅広い波長領域で高い透明性を有し、かつ基板への高い密着性及び成膜性を併せ持ち、多環式構造を持たせることで高いエッチング耐性を有するレジスト材料、それを用いたパターン形成方法を見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち本発明は、フッ素系環状化合物、フッ素系重合性単量体、フッ素系高分子化合物並びにそれを用いたレジスト材料及びパターン形成方法である。

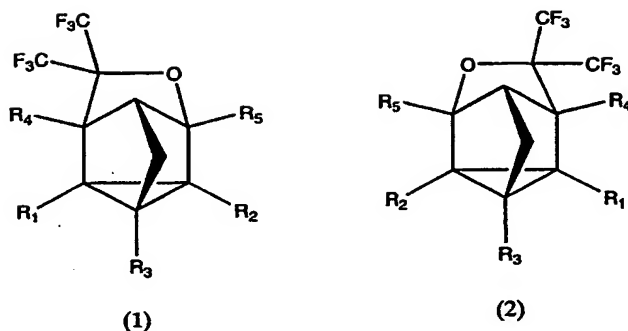
【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のフッ素系環状化合物について説明する。本発明の一般式(1)又は(2)で表される化合物は、ノルボルナジエン類とヘキサフルオロアセトンから誘導されるオキサシクロペンタン構造を有する新規なフッ素系環状化合物で

ある。

【化 16】



【0008】

一般に、フッ素含有量の増加と共に、紫外線領域から近赤外線領域に至るまでの幅広い波長領域での透明性の向上や、屈折率の低下が誘起されることが知られているが、一方、フッ素含有量の増加に伴って基板との密着性の低下や、成膜性の低下も誘起される。しかしながら、一般式 (1) 又は (2) に示される化合物は、オキサシクロペンタン構造を有することで、これから誘導した高分子化合物に基板との高い密着性、また高い成膜性をも併せ持たせることを可能とした。また、多環式の骨格は、レジスト材料で必要なエッチング耐性に寄与する。

【0009】

本発明による一般式 (1) 又は (2) に示される化合物において、R1、R2、R3、R4、R5 は、水素、アルキル基、水酸基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、カルビノール基、ヘキサフルオロカルビノール基を示す。但し、重合反応して高分子材料として用いる場合、置換基の炭素数が多くなるに連れ立体障害による重合性の低下や、透明性の低下、屈折率の増加が起こることから、炭素数は 1～5 がより好ましい。例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*so-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。尚、水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換されていてもよい。ヘキサフルオロカルビノール基はそのフッ素含有量の多さから好適に用いられる。

【0010】

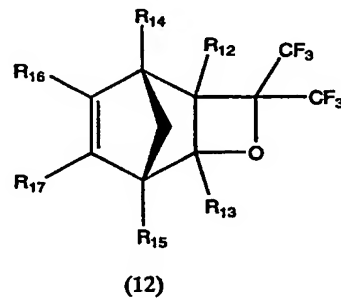
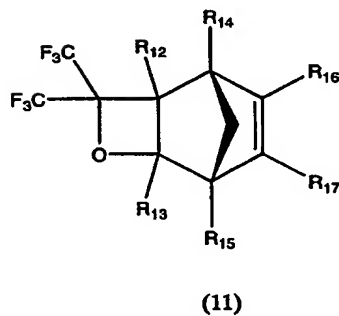
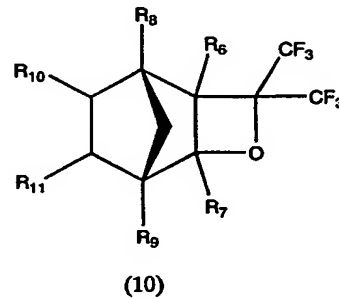
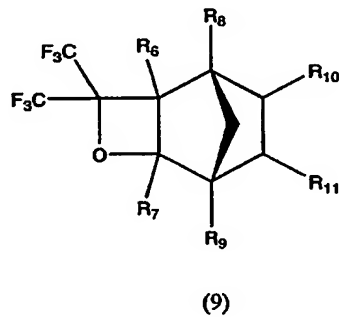
また、一般式 (1) 又は (2) 中にヘキサフルオロカルビノール基が含まれる場合は、その一部又は全部が保護されていてもよく、保護基としては炭素数1~25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n-プロピル基、i s o-プロピル基、s e c-ブチル基、t e r t-ブチル基、n-ペンチル基、シクロペンチル基、s e c-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、エチルヘキシル基、ノルボルネン基、アダマンチル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、エチニル基、フェニル基、ベンジル基、4-メトキシベンジル基などが例示でき、上記官能基の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものでもよい。また、酸素原子を含むものとしてアルコキシカルボニル基、アセタール基、アシル基等を挙げることができ、アルコキシカルボニル基としてはt e r t-ブトキシカルボニル基、t e r t-アミルオキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基等を例示できる。アセタール基としては、メトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、シクロヘキシルオキシエチル基、ベンジルオキシエチル基、フェネチルオキシエチル基、エトキシプロピル基、ベンジルオキシプロピル基、フェネチルオキシプロピル基、エトキシブチル基、エトキシイソブチル基の鎖状のエーテルやテトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基等の環状エーテルが挙げられる。アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基等を挙げることができる。さらに、上記置換基の水素原子の一部

又は全部がフッ素原子で置換されたものを使用することもできる。

【0011】

本発明の一般式(9)～(12)で表される化合物は、オキサシクロブタン構造を有するフッ素系環状化合物である。これらの化合物は請求項1～4記載のフッ素系環状化合物から誘導することができる。

【化17】



【0012】

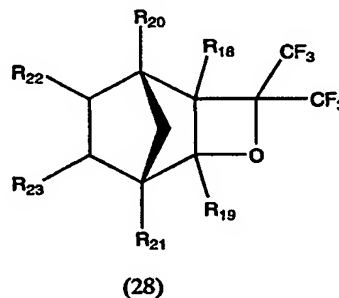
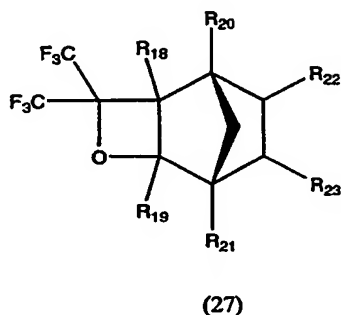
これらの化合物は、上述の一般式(1)又は(2)記載の化合物と同様に分子内に多くのフッ素を含み、また同時にオキサシクロブタン構造を有することによって幅広い波長領域で透明性が高く、基板への密着性にも優れている。この効果は、オキサシクロブタン環の酸素上の非共有電子対が分子の外側に向いているためと推測される。ノルボルナン又はノルボルネンとオキサシクロブタンから成る骨格は、レジスト材料で必要なエッチング耐性に寄与する。また、一般式(9)、(10)、(11)、(12)中、R6、R7、R8、R9、R10、R11、R12、R13、R14、R15、R16、R17は、水素、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、水酸基、アルキルオキシ基、ハロゲン化アルキルオキシ基

、メルカプト基、アルキルチオ基、ハロゲン化アルキルチオ基、スルホオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、ハロゲン化アルキルスルホニルオキシ基、アルキルシリル基、ハロゲン化アルキルシリル基、アルコキシシリル基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、カルビノール基、ヘキサフルオロカルビノール基を示す。式中に含まれるヘキサフルオロカルビノール基はその一部又は全部が保護されていてもよく、保護基としては炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であり、一般式(1)又は(2)に含まれるヘキサフルオロカルビノール基の保護基として例示したものと同一である。

【0013】

本発明の一般式(27)、(28)で表される化合物は、フッ素系重合性単量体である。これらの化合物は請求項1～9記載のフッ素系環状化合物から誘導することができる。

【化18】

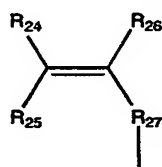


【0014】

一般式(27)、(28)中、R18、R19、R20、R21、R22、R23のいずれか1つは一般式(29)で表される重合性基であり、R18、R19、R20、R21、R22、R23のうち重合性基以外の基は水素、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、水酸基、アルキルオキシ基、ハロゲン化アルキルオキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、ハロゲン化アルキルチオ基、スルホオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、ハロゲン化アルキルスルホニルオキシ基、アルキルシリル基、ハロゲン化アルキルシリル基、アルコキシシリル基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、カルビノール基、ヘキサフルオロカル

ビノール基を示す。一般式(27)、(28)中に含まれるヘキサフルオロカルビノール基はその一部又は全部が保護されていてもよく、保護基としては炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基を含む基であって、フッ素原子、酸素原子、窒素原子、カルボニル結合を含んでもよい。一般式(29)中、R₂₄、R₂₅、R₂₆は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1~25の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。R₂₇は単結合又はメチレン基、炭素数2~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、炭素数2~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキレン基酸素原子、硫黄原子、 $-(C=O)O-$ 、 $-O(C=O)-$ 、ジアルキルシリレン基を示す。

【化19】



(29)

【0015】

重合性基を例示するならば、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、フルオロビニル基、ジフルオロビニル基、トリフルオロビニル基、ジフルオロトリフルオロメチルビニル基、トリフルオロアリル基、パーフルオロアリル基、トリフルオロメチルアクリロイル基、ノニルフルオロブチルアクリロイル基、ビニルエーテル基、含フッ素ビニルエーテル基、アリルエーテル基、含フッ素アリルエーテル基などが挙げられる。アクリロイル基、メタクリロイル基、トリフルオロメチルアクリロイル基、ビニルエーテル基はその重合反応性の高さ、他のモノマーとの共重合反応性の高さから好適に用いることができる。官能基にフッ素原子を持つものは透明性や低屈折率性をさらに付与するために適用される。

【0016】

本発明に使用できる酸不安定性基としては、光酸発生剤や加水分解などの効果

で脱離が起きる基であれば特に制限なく使用できるが、具体的な例を挙げるとするならば、アルキコキシカルボニル基、アセタール基、シリル基、アシル基等を挙げることができる。アルコキシカルボニル基としては *tert*-ブトキシカルボニル基、*tert*-アミルオキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基等を例示できる。アセタール基としては、メトキシメチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、シクロヘキシルオキシエチル基、ベンジルオキシエチル基、フェネチルオキシエチル基、エトキシプロピル基、ベンジルオキシプロピル基、フェネチルオキシプロピル基、エトキシブチル基、エトキシイソブチル基などが挙げられる。また水酸基に対してビニルエーテルを付加させたアセタール基を使用することもできる。シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、*i*-プロピルジメチルシリル基、メチルジ-*i*-プロピルシリル基、トリー-*i*-プロピルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-*t*-ブチルシリル基、トリー-*t*-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基等を挙げることができる。さらに、これらの酸不安定基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものを使用することもできる。

【0017】

酸不安定性基を使用する目的としては、その酸不安性基によるポジ型感光性及

び波長 300 nm 以下の遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線の露光後のアルカリ水溶液への溶解性を発現させることであり、その官能基にフッ素原子を持つものは透明性を、環状構造を含むものはエッチング耐性や高ガラス転移点などの特徴をさらに付与させるため、本発明の応用分野ごとに使い分けることが可能である。

【0018】

次に本発明による高分子化合物について説明する。本発明の高分子化合物とは、構造式(1)～(39)で示した含フッ素環状化合物を単独重合、あるいは共重合させた高分子化合物のことである。

【0019】

本発明の含フッ素環状化合物と共重合可能な単量体を具体的に例示するならば、少なくとも、無水マレイン酸、アクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、アリルエーテル、含フッ素アリルエーテル、オレフィン、含フッ素オレフィン、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、二酸化硫黄、ビニルシランから選ばれた一種類以上の単量体との共重合が好適である。

【0020】

本発明で利用できるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとしてはエステル側鎖について特に制限なく使用できるが、公知の化合物を例示するならば、メチルアクリレート又はメタクリレート、エチルアクリレート又はメタクリレート、n-プロピルアクリレート又はメタクリレート、イソプロピルアクリレート又はメタクリレート、n-ブチルアクリレート又はメタクリレート、イソブチルアクリレート又はメタクリレート、n-ヘキシルアクリレート又はメタクリレート、n-オクチルアクリレート又はメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート又はメタクリレート、ラウリルアクリレート又はメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート又はメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコー

ル基を含有したアクリレート又はメタクリレート、さらにアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどの不飽和アミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アルコキシシラン含有のビニルシランやアクリル酸又はメタクリル酸エステル、tert-ブチルアクリレート又はメタクリレート、3-オキシシクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、アダマンチルアクリレート又はメタクリレート、アルキルアダマンチルアクリレート又はメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、トリシクロデカニルアクリレート又はメタクリレート、ラクトン環やノルボルネン環などの環構造を有したアクリレート又はメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸などが使用できる。さらに α 位にシアノ基を含有した上記アクリレート類化合物や、類似化合物としてマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸などを共重合することも可能である。

【0021】

また、本発明で使用できる含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステルとしては、フッ素原子又はフッ素原子を有する基がアクリルの α 位に含有した単量体、又はエステル部位にフッ素原子を含有した置換基からなるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルであって、 α 位とエステル部ともにフッ素を含有した含フッ素化合物も好適である。さらに α 位にシアノ基が導入されていてもよい。例えば、 α 位に含フッ素アルキル基が導入された単量体としては、上述した非フッ素系のアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの α 位にトリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ノナフルオロ-n-ブチル基などが付与された単量体が好適に採用され、その場合のエステル部位には必ずしもフッ素を含有する必要はない。 α -トリフルオロメチルアクリル酸アルキルエステルを共重合成分として使用した場合には、重合体の収率が比較的高く、また得られるポリマーの有機溶媒に対する溶解性が良好で好ましく採用される。

【0022】

一方、そのエステル部位にフッ素を含有する単量体としては、エステル部位としてパーフルオロアルキル基、フルオロアルキル基であるフッ素アルキル基や、またエステル部位に環状構造とフッ素原子を共存する単位であって、その環状構

造が例えばフッ素原子、トリフルオロメチル基、ヘキサフルオロカルビノール基などで置換された含フッ素ベンゼン環、含フッ素シクロペンタン環、含フッ素シクロヘキサン環、含フッ素シクロヘプタン環等を有する単位などを有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルである。またエステル部位が含フッ素の t -ブチルエステル基であるアクリル酸又はメタクリル酸のエステルなども使用可能である。これらの含フッ素の官能基は、 α 位の含フッ素アルキル基と併用した単量体を用いることも可能である。そのような単位のうち特に代表的なものを単量体の形で例示するならば、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、ヘプタフルオロイソプロピルアクリレート、1, 1-ジヒドロヘプタフルオロー n -ブチルアクリレート、1, 1, 5-トリヒドロオクタフルオロー n -ペンチルアクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロトリデカフルオロー n -オクチルアクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロヘプタデカフルオロー n -デシルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、ヘプタフルオロイソプロピルメタクリレート、1, 1-ジヒドロヘプタフルオロー n -ブチルメタクリレート、1, 1, 5-トリヒドロオクタフルオロー n -ペンチルメタクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロトリデカフルオロー n -オクチルメタクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロヘプタデカフルオロー n -デシルメタクリレート、パーフルオロシクロヘキシルメチルアクリレート、パーフルオロシクロヘキシルメチルメタクリレート、6-[3, 3, 3-トリフルオロー2-ヒドロキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピル]ビシクロ[2. 2. 1]ヘプチル-2-イルアクリレート、6-[3, 3, 3-トリフルオロー2-ヒドロキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピル]ビシクロ[2. 2. 1]ヘプチル-2-イル 2-(トリフルオロメチル)アクリレート、6-[3, 3, 3-トリフルオロー2-ヒドロキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピル]ビシクロ[2. 2. 1]ヘプチル-2-イルメタクリレート、1, 4-ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロー2-ヒドロキシイソブ

ロピル) シクロヘキシルアクリレート、1、4-ビス (1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシイソプロピル) シクロヘキシルメタクリレート、1、4-ビス (1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシイソプロピル) シクロヘキシル 2-トリフルオロメチルアクリレートなどが挙げられる。

【0023】

さらに、本発明に使用できるスチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物としてはスチレン、フッ素化スチレン、ヒドロキシスチレンなどの他、ヘキサフルオロカルビノール基やその水酸基を修飾した官能基が一つ又は複数個結合した化合物が使用できる。すなわち、フッ素原子又はトリフルオロメチル基で水素を置換したスチレン又はヒドロキシスチレン、 α 位にハロゲン、アルキル基、含フッ素アルキル基が結合した上記スチレン、パーフルオロビニル基含有のスチレンなどが好ましく使用可能である。

【0024】

また、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、アリルエーテル、含フッ素アリルエーテルとしては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシブチル基などのヒドロキシル基を含有してもよいアルキルビニルエーテルあるいはアルキルアリルエーテルなどが使用できる。また、シクロヘキシル基、ノルボルネル基、芳香環やその環状構造内に水素やカルボニル結合を有した環状型ビニル、アリルエーテルや、上記官能基の水素の一部又は全部がフッ素原子で置換された含フッ素ビニルエーテル、含フッ素アリルエーテルも使用できる。

【0025】

なお、ビニルエステル、ビニルシラン、オレフィン、含フッ素オレフィン、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物やその他の重合性不飽和結合を含有した化合物であれば特に制限なく使用することが可能である。

【0026】

オレフィンとしてはエチレン、プロピレン、イソブテン、シクロペンテン、シクロヘキセンなどを、含フッ素オレフィンとしてはフッ化ビニル、フッ化ビニリ

デン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテンなどが例示できる。

【0027】

ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物は一核又は複数の核構造を有するノルボルネン単量体である。この際、含フッ素オレフィン、アリルアルコール、含フッ素アリルアルコール、ホモアリルアルコール、含フッ素ホモアリルアルコールがアクリル酸、 α -フルオロアクリル酸、 α -トリフルオロメチルアクリル酸、メタクリル酸、本明細書で記載したすべてのアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル又は含フッ素メタクリル酸エステル、2-(ベンゾイルオキシ)ペンタフルオロプロパン、2-(メトキシエトキシメチルオキシ)ペンタフルオロプロペン、2-(テトラヒドロキシピラニルオキシ)ペンタフルオロプロペン、2-(ベンゾイルオキシ)トリフルオロエチレン、2-(メトキシメチルオキシ)トリフルオロエチレンなどの不飽和化合物と、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンとのDiels-Alder付加反応で生成するノルボルネン化合物で、3-(5-ビスシクロ[2.2.1]ヘプテン-2-イル)-1,1,1-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-2-プロパノール等が例示できる。なお、以上の共重合性化合物は単独使用でも2種以上の併用でもよい。

【0028】

本発明の含フッ素化合物の共重合組成比としては特に制限はなく採用されるが、10~100%の間で選択することが好ましい。さらに好ましくは30~100%であり、30%未満では応用分野の波長域によっては十分な透明性や成膜性が発現しない。

【0029】

本発明にかかる高分子化合物の重合方法としては、一般的に使用される方法であれば特に制限されないが、ラジカル重合、イオン重合などが好ましく、場合により、配位アニオン重合、リビングアニオン重合、カチオン重合、開環メタセシス重合、ビニレン重合などを使用することも可能である。

【0030】

ラジカル重合は、ラジカル重合開始剤あるいはラジカル開始源の存在下で、塊状重合、溶液重合、懸濁重合又は乳化重合などの公知の重合方法により、回分式、半連続式又は連続式のいずれかの操作で行えばよい。

【0031】

ラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例としてアゾ系化合物、過酸化物系化合物、レドックス系化合物が挙げられ、とくにアゾビスイソブチロニトリル、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*i*-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、スクシン酸パーオキシド、ジシンナミルパーオキシド、ジ-*n*-プロピルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、過硫酸アンモニウム等が好ましい。

【0032】

重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。また、重合反応においては、重合溶媒を用いてもよい。重合溶媒としては、ラジカル重合を阻害しないものが好ましく、代表的なものとしては、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチルなどのエステル系、アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系、トルエン、シクロヘキサンなどの炭化水素系、メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系溶剤などがある。また水、エーテル系、環状エーテル系、フロン系、芳香族系、などの種々の溶媒を使用することも可能である。これらの溶剤は単独でもあるいは2種類以上を混合しても使用できる。また、メルカプタンのような分子量調整剤を併用してもよい。共重反応の反応温度はラジカル重合開始剤あるいはラジカル重合開始源により適宜変更され、通常は20～200℃が好ましく、特に30～140℃が好ましい。

【0033】

一方、開環メタセシス重合は、共触媒存在下、IV、V、VI、VII属の遷移金属触媒を用いればよく、溶媒存在下、公知の方法を用いればよい。

【0034】

重合触媒としては特に限定されるものではないが、例としてTi系、V系、

Mo系、W系触媒が挙げられ、特に、塩化チタン (IV)、塩化バナジウム (IV)、バナジウムトリシアセチルアセトナート、バナジウムビスアセチルアセトナートジクロリド、塩化モリブデン (VI)、塩化タングステン (VI) などが好ましい。触媒量としては、使用モノマーに対して10mol%から0.001mol%、好ましくは、1mol%から0.01mol%である。

【0035】

共触媒としては、アルキルアルミニウム、アルキルすずなどが挙げられ、特に、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-2-メチルブチルアルミニウム、トリ-3-メチルブチルアルミニウム、トリ-2-メチルペンチルアルミニウム、トリ-3-メチルペンチルアルミニウム、トリ-4-メチルペンチルアルミニウム、トリ-2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ-3-メチルヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム類、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライドなどのジアルキルアルミニウムハライド類、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジアイオダイド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライドなどのモノアルキルアルミニウムハライド類、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、プロピルアルミニウムセスキクロライド、イソブチルアルミニウムセスキクロライドなどのアルキルアルミニウムセスキクロライド類などのアルミニウム系や、テトラ-n-ブチルスズ、テトラフェニルスズ、トリフェニルクロロすずなどが例示できる。共触媒量は、遷移金属触媒に対してモル比で、100当量以下、好ましくは30当量以下の範囲である。

【0036】

また、重合溶媒としては重合反応を阻害しなければよく、代表的なものとして、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳

香族炭化水素系、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの炭化水素系、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素などが例示できる。また、これらの溶剤は単独でもあるいは2種類以上を混合しても使用できる。反応温度は、通常は $-70 \sim 200^{\circ}\text{C}$ が好ましく、特に $-30 \sim 60^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

【0037】

ビニレン重合は、共触媒存在下、鉄、ニッケル、ロジウム、パラジウム、白金などのVIII属の遷移金属触媒や、ジルコニウム、チタン、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステンなどのIVBからVIB属の金属触媒を用いればよく、溶媒存在下、公知の方法を用いればよい。

【0038】

重合触媒としては特に限定されるものではないが、例として特に、鉄(II)クロライド、鉄(III)クロライド、鉄(II)ブロマイド、鉄(III)ブロマイド、鉄(II)アセテート、鉄(III)アセチルアセトナート、フェロセン、ニッケロセン、ニッケル(II)アセテート、ニッケルブロマイド、ニッケルクロライド、ジクロロヘキシルニッケルアセテート、ニッケルラクテート、ニッケルオキサイド、ニッケルテトラフルオロボレート、ビス(アリル)ニッケル、ビス(シクロペンタジエニル)ニッケル、ニッケル(II)ヘキサフルオロアセチルアセトナートテトラハイドレート、ニッケル(II)トリフルオロアセチルアセトナートジハイドレート、ニッケル(II)アセチルアセトナートテトラハイドレート、塩化ロジウム(III)、ロジウムトリス(トリフェニルホスフィン)トリクロライド、パラジウム(II)ビス(トリフルオロアセテート)、パラジウム(II)ビス(アセチルアセトナート)、パラジウム(II)2-エチルヘキサノエート、パラジウム(II)ブロマイド、パラジウム(II)クロライド、パラジウム(II)アイオダイド、パラジウム(II)オキサイド、モノアセトニトリルトリス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)テトラフルオロボレート、テトラキス(アセトニトリル)パラジウム(II)テトラフルオロボレート、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)、パラジウムアセチ

ルアセトナート、パラジウムビス（アセトニトリル）ジクロライド、パラジウムビス（ジメチルスルホキサイド）ジクロライド、プラチニウムビス（トリエチルホスフィン）ハイドロプロマイドなどのVIII属の遷移金属類や、塩化バナジウム（IV）、バナジウムトリスアセチルアセトナート、バナジウムビスアセチルアセトナートジクロリド、トリメトキシ（ペンタメチルシクロペンタジエニル）チタニウム（IV）、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドなどのIVBからVIB属の遷移金属類が好ましい。触媒量としては、使用モノマーに対して10mol%から0.001mol%、好ましくは、1mol%から0.001mol%である。

【0039】

共触媒としては、アルキルアルミノキサン、アルキルアルミニウムなどが挙げられ、特に、メチルアルミノキサン（MAO）や、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-2-メチルブチルアルミニウム、トリ-3-メチルブチルアルミニウム、トリ-2-メチルペンチルアルミニウム、トリ-3-メチルペンチルアルミニウム、トリ-4-メチルペンチルアルミニウム、トリ-2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ-3-メチルヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム類、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライドなどのジアルキルアルミニウムハライド類、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジアイオダイド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライドなどのモノアルキルアルミニウムハライド類、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、プロピルアルミニウムセスキクロライド、イソブチルアルミニウムセスキクロライドなどのアルキルアルミニウムセスキクロライド類などが例示できる。共触媒量は、メチルアルミノキサンの場合、A1換算で50から500当量、その他アルキルアルミニウムの場合、遷移金属触媒に対してモル比

で、100当量以下、好ましくは30当量以下の範囲である。

【0040】

また、重合溶媒としては重合反応を阻害しなければよく、代表的なものとして、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族炭化水素系、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの炭化水素系、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素系、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、N-シクロヘキシルピロリドンなどが例示できる。また、これらの溶剤は単独でもあるいは2種類以上を混合しても使用できる。反応温度は、通常は-70~200℃が好ましく、特に-40~80℃が好ましい。

【0041】

このようにして得られる本発明にかかる高分子化合物の溶液又は分散液から、媒質である有機溶媒又は水を除去する方法としては、公知の方法のいずれも利用できるが、例を挙げれば再沈殿ろ過又は減圧下での加熱留出等の方法がある。

【0042】

本発明の高分子化合物の数平均分子量としては、通常、1,000~100,000、好ましくは3,000~50,000の範囲が適切である。

【0043】

次に本発明による応用分野について記述する。本発明はコーティング用途を基本としており、通常は本発明の高分子化合物を有機溶媒に溶解させて成膜させることで応用に供する。したがって、使用する有機溶媒としては高分子化合物が可溶であれば特に制限されないが、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類やエチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メ

チル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類、キシレン、トルエンなどの芳香族系溶媒、フロン、代替フロン、パーフルオロ化合物、ヘキサフルオロイソプロピルアルコールなどのフッ素系溶剤、塗布性を高める目的で高沸点弱溶剤であるターペン系の石油ナフサ溶媒やパラフィン系溶媒などが使用可能である。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0044】

本発明によるレジスト材料としては、酸の作用によりアルカリ水溶液に対する溶解性が変化する溶解抑制剤と高分子化合物の双方を含有するもの、又は、高分子化合物に溶解抑制剤が組み込まれたものであり、これらは、特に、ポジ型レジスト材料として好適となり、最近の半導体の微細化に対応した248nmKrF又は193nmArFエキシマレーザー又は157nmに代表される真空紫外領域のF₂レーザー用ポジ型レジスト、電子ビームレジスト、X線用のレジストとしても好適である。すなわち、酸の作用によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化する溶解抑制剤は、ヘキサフルオロカルビノール基の少なくともひとつが酸不安定基になるようにしたものであるが、その構造は特に制限なく使用可能である。一般的な酸不安定基としては前述した酸不安定基であり、酸によって切断される官能基である。このような溶解抑制剤を用いた高分子化合物は活性エネルギー線が照射される前にはアルカリ性水溶液に不溶もしくは難溶であって、活性エネルギー線を照射したことにより酸発生剤から発生した酸により加水分解されアルカリ性水溶液に対して溶解性を示すようになる。

【0045】

本発明組成物に用いられる光酸発生剤については特に制限はなく、化学増幅型レジストの酸発生剤として用いられるものの中から、任意のものを選択して使用することができる。このような酸発生剤の例としては、ビススルホニルジアゾメタン類、ニトロベンジル誘導体類、オニウム塩類、ハロゲン含有トリアジン化合物類、シアノ基含有オキシムスルホネート化合物類、その他のオキシムスルホネート化合物などが挙げられる。これらの酸発生剤は単独で用いてもよいし、2種

以上を組み合わせ用いてもよく、また、その含有量は、高分子化合物 100 重量部に対して、通常 0.5～20 重量部の範囲で選ばれる。この量が 0.5 重量部未満では像形成性が不十分であるし、20 重量部を超えると均一な溶液が形成されにくく、保存安定性が低下する傾向がみられる。

【0046】

本発明のレジストの使用方法としては、従来のフォトリソ技術のレジストパターン形成方法が用いられるが、好適に行うには、まずシリコンウエーハのような支持体上に、レジスト組成物の溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに露光装置などにより、エキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して照射し、加熱する。次いでこれを現像液、例えば 0.1～10 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。この形成方法でマスクパターンに忠実なパターンを得ることができる。

【0047】

本発明の応用分野は、さらに所望により混和性のある添加物、例えば付加的樹脂、クエンチャー、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤、増粘剤、レベリング剤、消泡剤、相溶化剤、密着剤、酸化防止剤などの種々添加剤を含有させることができる。

【0048】

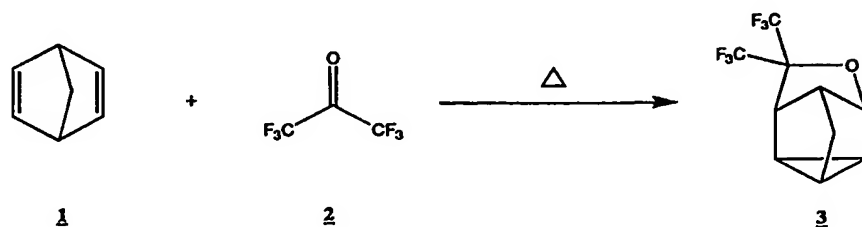
【実施例】

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

〔実施例1〕

「化合物 (3) の合成」

【化20】



2,000mlのSUS製オートクレーブに、2,5-ノルボルナジエン (1) (220g) を入れて密封した。これにヘキサフルオロアセトン(396g)を量り入れ、130℃のオイルバスで加熱して16時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、内容物 (609g) を取り出した。これを減圧蒸留して63℃/10mmHgの留分 (無色透明液体、585g) を得た。このものを核磁気共鳴スペクトル (NMR) 及び質量分析計 (MS) で分析した結果、化合物 3 であった。2,5-ノルボルナジエン (1) を基準とした収率は94.5%であった。

物性データ

^1H NMR(CDCl_3 , TMS基準)

δ : 1.43–1.47(m, 2H), 1.54–1.58(m, 1H), 1.68–1.72(m, 2H), 2.52(s, 1H), 2.79(s, 1H), 4.58(s, 1H)

^{19}F NMR(CDCl_3 , CFCl_3 基準)

δ : -75.38(q, 3F, $J=10.9\text{Hz}$), -69.12(q, 3F, $J=10.9\text{Hz}$)

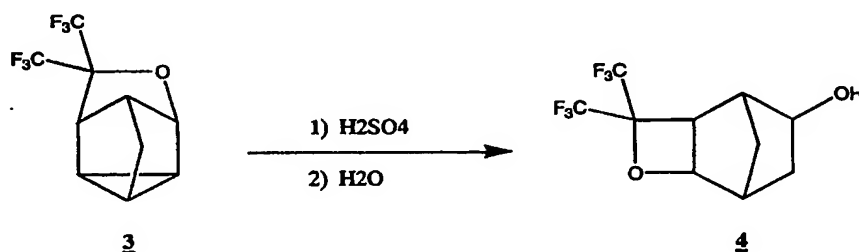
MS(EI): m/e 258(M^+), 189($\text{M}^+ - \text{CF}_3$), 91($\text{M}^+ - (\text{CF}_3)_2\text{COH}$)

【0049】

〔実施例 2〕

「化合物 (4) の合成」

【化 2 1】



還流冷却管、滴下ロート、温度計、攪拌機を備えた300mlのフラスコに、窒素気流下で硫酸 (26.6g) を入れ、フラスコの底部を氷水浴で冷却した。滴下ロートに化合物 (3) (35g) を入れ、反応溶液の温度が30℃を越えないように滴下した。滴下終了後、さらに室温で1時間攪拌を続けた。次に、再びフラスコの底部を氷水浴で冷却し、滴下ロートから水 (100ml) をゆっくり滴下した。滴下終了後、氷水浴をオイルバスに替えて昇温し、還流温度で1時間攪拌した。反応

終了後に室温まで冷却し、二相分離して下層の有機相を取り出した。有機相を水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた溶液を減圧下で濃縮し、減圧蒸留して89℃/1mmHgの留分(24.9g)を得た。このものは室温で白色結晶となった。このものをNMR及びMSで分析した結果、化合物(4)であった。

物性データ

^1H NMR(CDCl_3 , TMS基準)

δ : 1.23(d, 1H, $J=14.4\text{Hz}$), 1.37(d, 1H, $J=10.8\text{Hz}$), 1.64-1.73(m, 1H), 2.09(d, 1H, $J=10.8\text{Hz}$), 2.22(s, 1H), 2.51(d, 1H, $J=4.4\text{Hz}$), 3.04(s, 1H), 4.17(s, 1H), 4.41(s, 1H), 4.66-4.72(m, 1H)

^{19}F NMR(CDCl_3 , CFCl_3 基準)

δ : -75.39(q, 3F, $J=11.9\text{Hz}$), -66.93(q, 3F, $J=11.9\text{Hz}$)

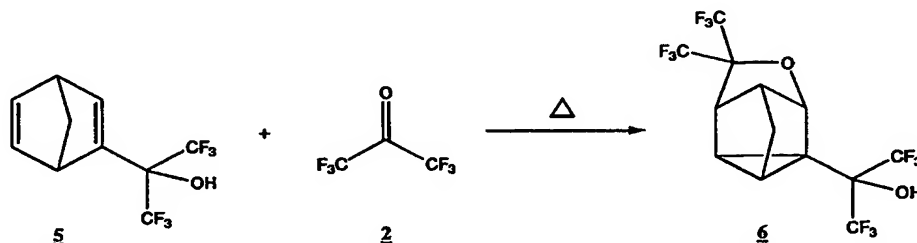
MS(EI): m/e 276(M^+), 258($\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$), 207(M^+-CF_3), 189($\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{CF}_3$), 109($\text{M}^+-\text{(CF}_3)_2\text{COH}$)

【0050】

〔実施例3〕

「化合物(6)の合成」

【化22】



150mlのSUS製オートクレーブに、2-(5-ビシクロ[2.2.1]-2,5-ヘプタジエニル)-1,1,1-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-2-プロパノール(5)(20g)を入れて反応管を密封した。これにヘキサフルオロアセトン(18g)を量り入れ、150℃のオイルバスで加熱して24時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、内容物(27g)を取り出した。得られた溶液を減圧下で濃縮し、シリカゲルのカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:ジエチルエーテル=20:80~50:50)を用いて精製し、化合物(6)(19g)を得た。構造はNMR及びMSから

決定した。

物性データ

^1H NMR(重水素化アセトン, TMS基準)

δ : 1.86(dt, 1H, $J=12.0\text{Hz}$ and 1.6Hz), 1.90(dt, 1H, $J=12.0\text{Hz}$ and 1.6Hz), 2.05(m, 1H), 2.21(m, 1H), 2.82(brs, 1H), 3.18(t, 1H, $J=2.0\text{Hz}$), 4.94(brs, 1H), 6.40(s, 1H)

^{19}F NMR(重水素化アセトン, CFCl_3 基準)

δ : -74.18(d, 3F, $J=6.4\text{Hz}$), -73.53(t, 3F, $J=9.0\text{Hz}$), -72.59(q, 3F, $J=12.0\text{Hz}$), -67.65(s, 3F)

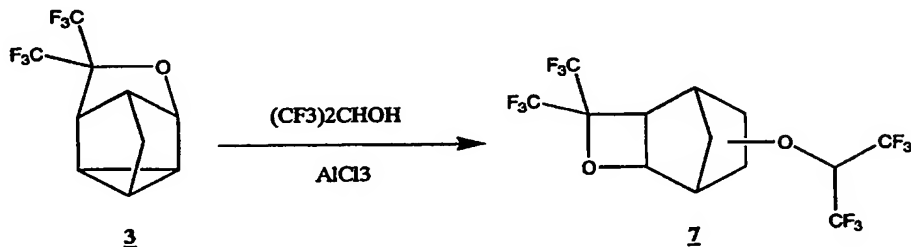
MS(EI): m/e 424(M^+), 355(M^+-CF_3), 257($\text{M}^+-(\text{CF}_3)_2\text{COH}$)

【0051】

〔実施例4〕

「化合物(7)の合成」

【化23】



1,000mlのSUS製オートクレーブに、化合物(1) (30g)、ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP) (100g)、 AlCl_3 (0.8g)を仕込み、オイルバスの温度を 140°C として2時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水に投入した。これにジエチルエーテルを加えて二層分離した後、有機層を飽和食塩水で一回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液をろ過した後、減圧下で濃縮して化合物(7) (44g)を3種類の異性体の混合物(7a, 7b, 7c)として得た。構造はNMR及びMSで分析の上決定した。

物性データ

化合物(7a)

^1H NMR(重水素化アセトン, TMS基準)

δ : 1.25(dd, 1H, J=14.8Hz and 2.8Hz), 1.76(ddd, 1H, J=12.4Hz, 8.0Hz and 4.4Hz), 1.85(ddd, 1H, J=12.4Hz, 8.0Hz and 4.4Hz), 1.98(m, 1H), 2.78(d, 1H, J=4.4Hz), 2.83(s, 1H), 3.17(m, 1H), 4.43(s, 1H), 4.78(dd, 1H, J=7.2Hz and 4.4Hz), 5.25(septet, 1H, J=6.4Hz)

^{19}F NMR(重水素化アセトン, CFCl_3 基準)

δ : -75.33(q, 3F, J=10.2Hz), -73.69(q, 3F, J=10.2Hz)

MS(EI): m/e 426(M^+), 407($\text{M}^+ - \text{F}$), 357($\text{M}^+ - \text{CF}_3$), 259($\text{M}^+ - \text{OCH}(\text{CF}_3)_2$)

化合物(7 b)

^1H NMR(重水素化アセトン, TMS基準)

δ : 1.24(dd, 1H, J=14.8Hz and 3.2Hz), 1.66(td, 1H, J=11.6Hz, and 1.6Hz), 1.77(ddd, 1H, J=14.4Hz, 8.4Hz and 4.0Hz), 1.90(m, 1H), 2.54(brs, 1H), 2.93(dd, 1H, J=10.8Hz and 4.4Hz), 3.20(brs, 1H), 3.94(s, 1H), 4.53(d, 1H, J=4.8Hz), 5.29(septet, 1H, J=6.4Hz)

^{19}F NMR(重水素化アセトン, CFCl_3 基準)

δ : -74.06(q, 3F, J=9.4Hz), -67.43(q, 3F, J=9.4Hz)

MS(EI): m/e 426(M^+), 357($\text{M}^+ - \text{CF}_3$), 259($\text{M}^+ - \text{OCH}(\text{CF}_3)_2$)

化合物(7 c)

^1H NMR(重水素化アセトン, TMS基準)

δ : 1.09(d, 1H, J=14.4Hz), 1.77(dd, 1H, J=15.2Hz and 5.2Hz), 1.83(dd, 1H, J=14.0Hz and 6.0Hz), 2.07(dd, 1H, J=14.8Hz and 6.4Hz), 2.80(d, 1H, J=5.6Hz), 2.94(s, 1H), 2.98(m, 1H), 4.15(d, 1H, J=6.4Hz), 4.53(s, 1H), 5.20(septet, 1H, J=6.4Hz)

^{19}F NMR(重水素化アセトン, CFCl_3 基準)

δ : -73.86(q, 3F, J=12.0Hz), -67.33(q, 3F, J=12.0Hz)

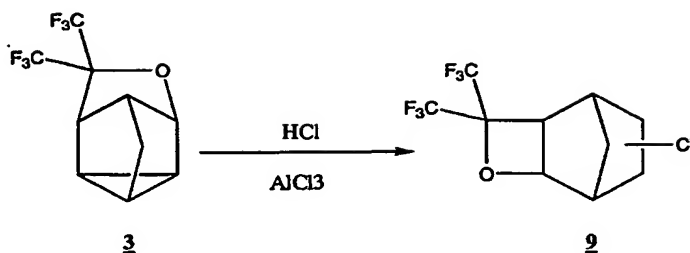
MS(EI): m/e 426(M^+), 357($\text{M}^+ - \text{CF}_3$), 259($\text{M}^+ - \text{OCH}(\text{CF}_3)_2$)

【 0 0 5 2 】

〔実施例 5〕

「化合物 (9) の合成」

【化 2 4】



1,000mlのSUS製オートクレーブに、化合物 (3) (51g)、AlCl₃ (1.3g) を入れて密封した。これに塩化水素ガス (20g) を量り入れ、135℃のオイルバスで加熱して2時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、反応溶液を氷水 (300ml) に投入し、ジエチルエーテル (200ml) を加えて抽出した。有機相を水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた溶液を減圧下で濃縮し、減圧蒸留して53-57.5℃/1.2mmHgの留分 (44.4g) を得た。このものをNMR及びMSで分析した結果、化合物 (9) の4種の異性体の混合物 (9a, 9b, 9c, 9d) であった。

物性データ化合物 9 a

¹H NMR (重水素化アセトン, TMS基準)

δ: 1.42(ddd, 1H, J=14.4Hz, 3.2Hz and 0.8Hz), 1.61(dd, 1H, J=11.2Hz and 1.2Hz), 1.95(m, 1H), 2.16(dq, 1H, J=11.2Hz and 1.6Hz), 2.47(m, 1H), 3.00(d, 1H, J=4.4Hz), 3.21(m, 1H), 4.39(s, 1H), 4.80(dd, 1H, J=8.4Hz and 4.8Hz)

¹⁹F NMR (重水素化アセトン, CFC1₃基準)

δ: -75.27(q, 3F, J=10.2Hz), -67.09(q, 3F, J=10.2Hz)

MS(EI): m/e 294(M⁺), 275(M⁺-F), 259(M⁺-Cl)

化合物 9 b

¹H NMR (重水素化アセトン, TMS基準)

δ: 1.71(dq, 1H, J=11.2Hz and 1.6Hz), 1.85(m, 1H), 2.05(m, 2H), 2.35(m, 1H), 2.97(dd, 1H, J=10.8Hz and 4.4Hz), 3.21(m, 1H), 3.86(d, 1H, J=2.0Hz), 4.67(d, 1H, J=5.2Hz)

^{19}F NMR(重水素化アセトン, CFCl_3 基準)

δ : -75.23(q, 3F, $J=10.3\text{Hz}$), -67.27(q, 3F, $J=10.3\text{Hz}$)

MS(EI): m/e 294(M^+), 259(M^+-Cl)

化合物 9 c

^1H NMR(重水素化アセトン, TMS基準)

δ : 1.61(dd, 1H, $J=15.2\text{Hz}$ and 7.2Hz), 2.05(m, 3H), 2.36(m, 1H), 3.04(dd, 1H, $J=10.4\text{Hz}$ and 3.6Hz), 3.21(m, 1H), 4.40(d, 1H, $J=1.6\text{Hz}$), 4.94(dd, 1H, $J=7.2\text{Hz}$ and 5.2Hz)

^{19}F NMR(重水素化アセトン, CFCl_3 基準)

δ : -75.56(q, 3F, $J=10.2\text{Hz}$), -67.25(q, 3F, $J=10.2\text{Hz}$),

MS(EI): m/e 294(M^+), 259(M^+-Cl)

化合物 9 d

^1H NMR(重水素化アセトン, TMS基準)

δ : 1.62(dd, 1H, $J=14.4\text{Hz}$ and 0.4Hz), 1.95(m, 2H), 2.47(m, 1H), 2.83(s, 1H), 3.07(dd, 1H, $J=10.4\text{Hz}$ and 4.0Hz), 3.21(m, 1H), 4.22(s, 1H), 4.75(dd, 1H, $J=7.2\text{Hz}$ and 5.2Hz)

^{19}F NMR(重水素化アセトン, CFCl_3 基準)

δ : -75.32(q, 3F, $J=11.2\text{Hz}$), -67.27(q, 3F, $J=11.2\text{Hz}$)

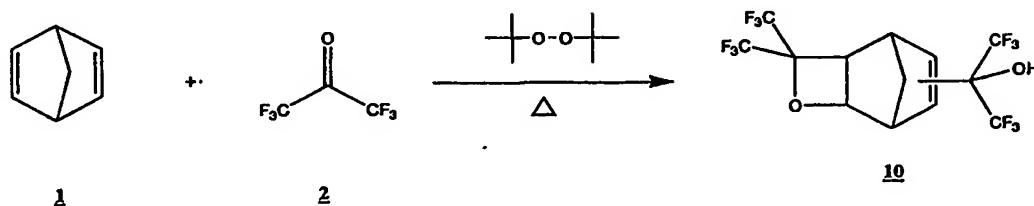
MS(EI): m/e 294(M^+), 259(M^+-Cl)

【0053】

〔実施例 6〕

「化合物 (10) の合成」

【化 25】



1,000mlのSUS製オートクレーブに、2,5-ノルボルナジエン (1) (55.5g)、ジ-*t*-ブチルパーオキシド (8.8g) を入れて密封した。これにヘキサフルオロア

セトン(300g)を量り入れ、150℃のオイルバスで加熱して48時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却して内容物を取り出した。これを減圧蒸留して55℃/1mmHgの留分(40.0g)を得た。このものをNMR及びMSで分析した結果、化合物(10)の2種の異性体の混合物(10a, 10b)であった。

また、この反応において、2,5-ノルボルナジエン(1)の代りに化合物(3)を用いて同様な反応を行った場合にも化合物(10)がほぼ同様な収率、異性体比で得られた。

物性データ

化合物 10a

^1H NMR(重水素化アセトン, TMS基準)

δ : 1.64(dd, 1H, $J=5.2\text{Hz}$ and 2.0Hz), 1.74(dd, 1H, $J=5.6\text{Hz}$ and 2.4Hz), 1.79(m, 1H), 2.84(brs, 1H), 3.23(t, 1H, $J=2.2\text{Hz}$), 5.03(brs, 1H), 7.02(s, 1H)

^{19}F NMR(重水素化アセトン, CFCl_3 基準)

δ : -74.41(d, 3F, $J=11.3\text{Hz}$), -74.33(q, 3F, $J=12.4\text{Hz}$), -74.10(q, 3F, $J=9.0\text{Hz}$), -67.88(q, 3F, $J=11.3\text{Hz}$)

MS(EI): m/e 424(M^+), 355(M^+-CF_3), 257($\text{M}^+-(\text{CF}_3)_2\text{COH}$)

化合物 10b

^1H NMR(重水素化アセトン, TMS基準)

δ : 1.58-1.63(m, 1H), 1.67-1.73(m, 1H), 1.85(m, 1H), 2.75(brs, 1H), 3.35(t, $J=2.2\text{Hz}$, 1H), 4.82(brs, 1H), 6.96(s, 1H)

^{19}F NMR(重水素化アセトン, CFCl_3 基準)

δ : -74.82(q, 3F, $J=10.5\text{Hz}$), -74.57(q, 3F, $J=10.2\text{Hz}$), -73.89(q, 3F, $J=10.2\text{Hz}$), -68.26(q, 3F, $J=11.3\text{Hz}$)

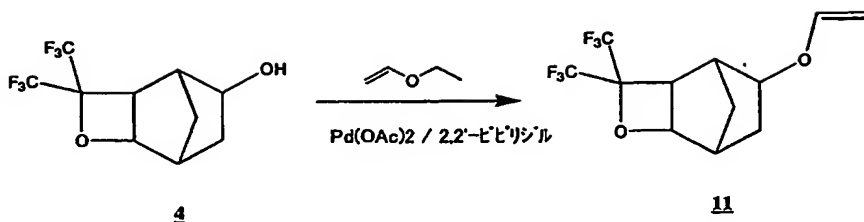
MS(EI): m/e 424(M^+), 355(M^+-CF_3), 257($\text{M}^+-(\text{CF}_3)_2\text{C(OH)}$)

【0054】

〔実施例 7〕

「化合物(11)の合成」

【化 26】



還流冷却管、滴下ロート、温度計、攪拌機を備えた300mlのフラスコに、窒素気流下で化合物（4）（10.5g）を入れ、エチルビニルエーテル（54.8g）を加えて溶解した。ここに、酢酸パラジウム（428mg）、2, 2'-ビピリジル（0.36g）を加えて室温で47時間攪拌した。

【0055】

反応終了後、反応溶液にジエチルエーテル（100ml）を加えてセライトでろ過した。ろ過した溶液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた溶液を減圧下で濃縮し、シリカゲルのカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル＝95：5～80：20）を用いて精製し、化合物（11）（5.5g）を主に2種類の異性体（11a、11b）の混合物として得た。得られた異性体の比率は11a:11b＝約1：3であった。構造はNMR及びMSから決定した。

物性データ化合物 11a

^1H NMR(CDCl_3 , TMS基準)

δ : 1.33–1.40(m, 2H), 1.64–1.72(m, 1H), 1.97–2.03(m, 1H), 2.46(s, 1H), 2.68(d, 1H, $J=4.4\text{Hz}$), 3.10(m, 1H), 4.12(dd, 1H, 6.4Hz and 1.8Hz), 4.27(s, 1H), 4.37(dd, 1H, 14.0Hz and 1.8Hz), 4.64–4.69(m, 1H), 6.27(dd, 1H, $J=14.0\text{Hz}$ and 6.4Hz)

^{19}F NMR(CDCl_3 , CFCl_3 基準)

δ : -76.30(q, 3F, $J=10.8\text{Hz}$), -68.03(q, 3F, $J=10.8\text{Hz}$),

化合物 11b

^1H NMR(CDCl_3 , TMS基準)

δ : 1.33–1.53(m, 2H), 1.70–1.85(m, 1H), 1.90–1.96(m, 1H), 2.38(s, 1H),

2.72-2.77(m, 1H), 3.10(m, 1H), 3.86(s, 1H), 4.12(dd, 1H, 6.8Hz and 2.0Hz), 4.27(dd, 1H, 14.4Hz and 2.0Hz), 4.38-4.44(m, 1H), 6.33(dd, 1H, J=14.4 Hz and 6.8Hz)

^{19}F NMR(CDCl_3 , CFCl_3 基準)

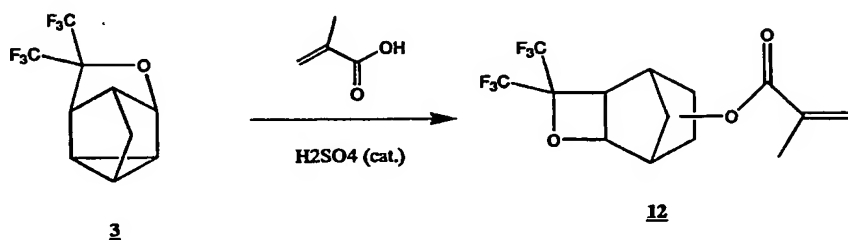
δ : -76.35(q, 3F, J=10.8Hz), -68.36(q, 3F, J=10.8Hz)

【0056】

〔実施例 8〕

「化合物 (12) の合成」

【化 27】



還流冷却管、滴下ロート、温度計、攪拌機を備えた300mlのフラスコに、化合物 (3) (10.0g)、メタクリル酸 (5.0g)、濃硫酸 (0.2g)を入れ、150℃のオイルバスに入れて5時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を炭酸カルシウムの飽和水溶液に入れ、ジエチルエーテルを加えて二相分離した。有機相を飽和食塩水で洗浄し、得られた溶液を硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過、濃縮によって化合物 (12) (7.2g) を4種類の異性体の混合物 (12a、12b、12c、12d) として得た。構造はNMR及びMSから決定した。

物性データ

化合物 12a

^1H NMR(重水素化アセトン, TMS基準)

δ : 1.38(dd, 1H, J=15.6Hz and 3.2Hz), 1.53(d, 1H, J=11.2Hz), 1.82(m, 1H), 1.92(q, 3H, J=0.8Hz), 2.01(dq, 1H, J=12.0Hz and 2.0Hz), 2.82(s, 1H), 2.89(d, 1H, J=4.4Hz), 3.19(m, 1H), 4.80(dd, 1H, J=7.2 and 6.4Hz), 5.29(s, 1H), 5.67(m, 1H), 6.14(m, 1H)

^{19}F NMR(重水素化アセトン, CFCl_3 基準)

δ : -75.18(q, 3F, J=11.5Hz), -67.28(q, 3F, J=11.5Hz)

MS(EI): m/e 344(M⁺), 329(M⁺-CH₃)

化合物 1 2 b

¹H NMR(重水素化アセトン, TMS基準)

δ : 1.25(d, 1H, J=14.4Hz), 1.75(dd, 1H, J=15.2Hz and 5.2Hz), 1.88(dd, 1H, J=13.2Hz and 5.6Hz), 1.91(q, 3H, J=0.8Hz), 2.09(dd, 1H, J=15.2Hz and 6.4Hz), 2.63(d, 1H, J=4.8Hz), 2.98(m, 1H), 3.05(brs, 1H), 4.56(brs, 1H), 4.80(d, 1H, J=6.4Hz), 5.64(m, 1H), 6.10(m, 1H)

¹⁹F NMR(重水素化アセトン, CFC1₃基準)

δ : -74.14(q, 3F, J=12.2Hz), -69.51(q, 3F, J=12.2Hz)

MS(EI): m/e 344(M⁺), 325(M⁺-F), 258(M⁺-CH₃CCH₂CO₂H)

化合物 1 2 c

¹H NMR(重水素化アセトン, TMS基準)

δ : 1.43(m, 1H), 1.65(m, 1H), 1.73(m, 1H), 1.92(m, 3H), 1.95(m, 1H), 2.40(brs, 1H), 2.95(m, 1H), 3.05(brs, 1H), 4.53(d, 1H, J=5.6Hz), 4.65(brs, 1H), 5.65(m, 1H), 6.08(m, 1H)

¹⁹F NMR(重水素化アセトン, CFC1₃基準)

δ : -75.30(q, 3F, J=11.3Hz), -67.28(q, 3F, J=11.3Hz),

MS(EI): m/e 344(M⁺), 325(M⁺-F), 276(M⁺-CH₃CCH₂CO)

化合物 1 2 d

¹H NMR(重水素化アセトン, TMS基準)

δ : 1.21(m, 1H), 1.67(m, 1H), 1.76(m, 1H), 1.90(m, 1H), 1.92(m, 3H), 2.49(brs, 1H), 2.97(m, 1H), 3.20(brs, 1H), 4.61(m, 1H), 4.75(m, 1H), 5.65(m, 1H), 6.10(m, 1H)

¹⁹F NMR(重水素化アセトン, CFC1₃基準)

δ : -74.35(q, 3H, J=11.5Hz), -68.01(q, 3H, J=11.5Hz)

MS(EI): m/e 344(M⁺), 276(M⁺-CH₃CCH₂CO)

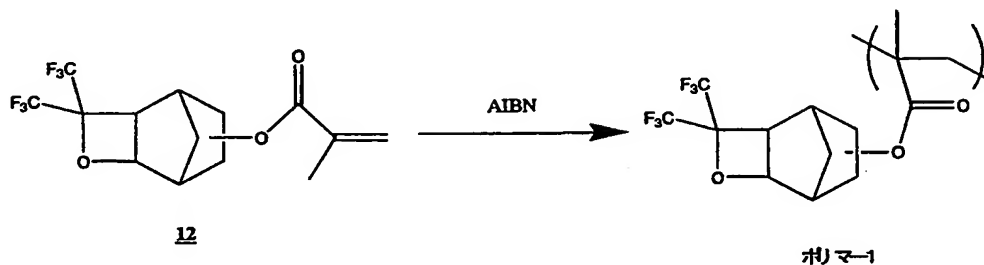
【 0 0 5 7 】

〔実施例 9〕

「化合物 (12) の重合体」

還流冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、窒素気流下で化合物 (12)

【化 28】



(10.0g)、酢酸 *n*-ブチル (20.0g)、AIBN (150mg) を入れ、60℃のオイルバスで加熱して20時間攪拌した。

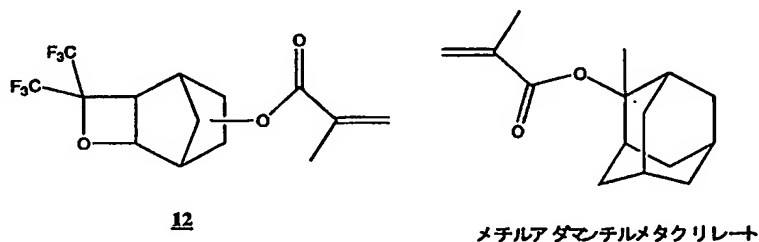
反応終了後、*n*-ヘキサン (400ml) に投入して攪拌し、生成した沈殿をろ過して取り出した。これを50℃で18時間真空乾燥し、白色固体のポリマー (ポリマー1) (8.9g) を得た。構造はNMRで確認した。また、分子量に関して (M_w 、 M_w/M_n) はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC、標準ポリスチレン) から求めた。結果を表1に示した。

【0058】

〔実施例10〕

「化合物 (12)、メチルアダマンチルメタクリレートの共重合体」

【化 29】



還流冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、窒素気流下で化合物 (12) (7.2g)、メチルアダマンチルメタクリレート (2.8g)、酢酸 *n*-ブチル (20.0g)、AIBN (150mg) を入れ、60℃のオイルバスで加熱して20時間攪拌した。

反応終了後、*n*-ヘキサン (400ml) に投入して攪拌し、生成した沈殿をろ過して取り出した。これを50℃で18時間真空乾燥し、白色固体のポリマー (ポリ

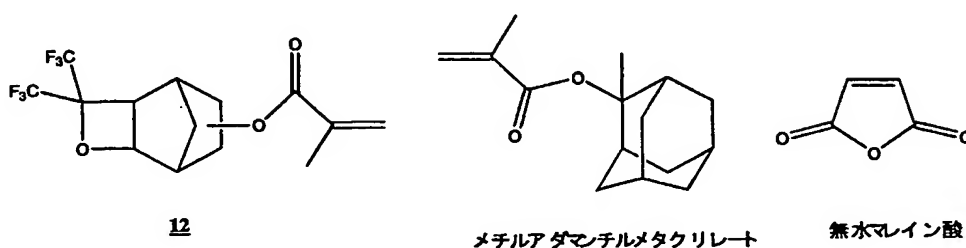
マー2) (8.0g) を得た。構造はNMRで確認した。また、分子量に関して (M_w 、 M_w/M_n) はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC、標準ポリスチレン) から求めた。結果を表1に示した。

【0059】

〔実施例11〕

「化合物 (12)、メチルアダマンチルメタクリレート、無水マレイン酸の共重合体」

【化30】



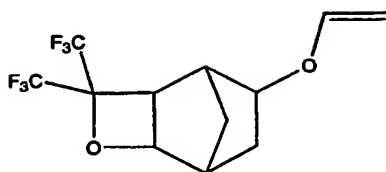
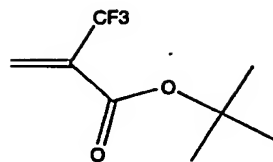
還流冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、窒素気流下で化合物 (12) (6.4g)、メチルアダマンチルメタクリレート (2.6g)、無水マレイン酸 (1.0g)、酢酸 *n*-ブチル (20.0g)、AIBN (150mg) を入れ、60℃のオイルバスで加熱して20時間攪拌した。反応終了後、*n*-ヘキサン (400ml) に投入して攪拌し、生成した沈殿をろ過して取り出した。これを50℃で18時間真空乾燥し、白色固体のポリマー (ポリマー3) (7.3g) を得た。構造はNMRで確認した。また、分子量に関して (M_w 、 M_w/M_n) はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC、標準ポリスチレン) から求めた。結果を表1に示した。

【0060】

〔実施例12〕

「化合物 (11)、 α トリフルオロメチルアクリル酸 *t*-ブチルの共重合体」

【化 3 1】

**11** α トリフルオロメチルアクリル酸 t-ブチル

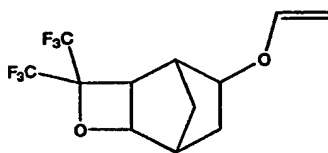
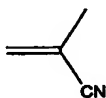
還流冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、窒素気流下で化合物 (**11**) (3.5g)、 α トリフルオロメチルアクリル酸 t-ブチル (2.5g)、酢酸 n-ブチル (6.0g)、AIBN (200mg) を入れ、60℃のオイルバスで加熱して20時間攪拌した。反応終了後、n-ヘキサン (400ml) に投入して攪拌し、生成した沈殿をろ過して取り出した。これを50℃で18時間真空乾燥し、白色固体のポリマー (ポリマー4) (5.3g) を得た。構造はNMRで確認した。また、分子量に関して (M_w 、 M_w/M_n) はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC、標準ポリスチレン) から求めた。結果を表1に示した。

【0061】

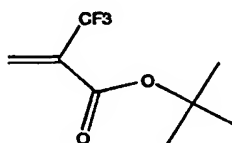
〔実施例 13〕

「化合物 (**11**)、メタクリロニトリル、 α トリフルオロメチルアクリル酸 t-ブチルの共重合体」

【化 3 2】

**11**

メタクリロニトリル

 α トリフルオロメチルアクリル酸 t-ブチル

還流冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、窒素気流下で化合物 (**11**) (4.0g)、メタクリロニトリル (0.3g)、 α トリフルオロメチルアクリル酸 t-ブチル (1.7g)、酢酸 n-ブチル (6.0g)、AIBN (150mg) を入れ、60℃のオイルバスで加熱して20時間攪拌した。反応終了後、n-ヘキサン (400ml) に投入して攪拌し、生成した沈殿をろ過して取り出した。これを50℃で18時間真空乾燥

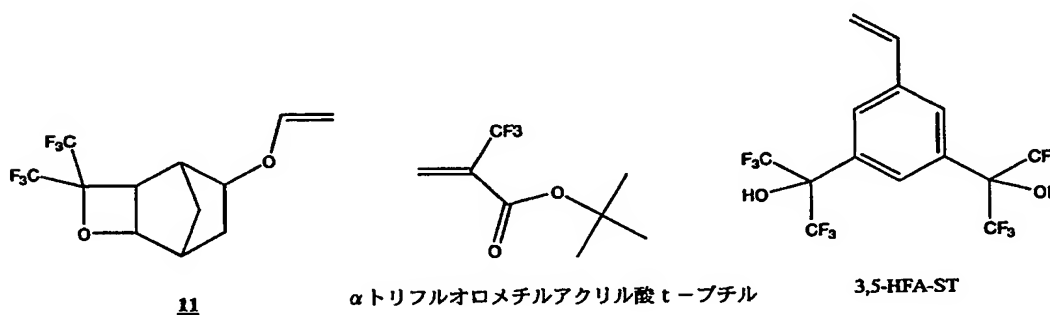
し、白色固体のポリマー（ポリマー5）（4.8g）を得た。構造はNMRで確認した。また、分子量に関して（Mw、Mw/Mn）はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC、標準ポリスチレン）から求めた。結果を表1に示した。

【0062】

〔実施例14〕

「化合物（11）、 α トリフルオロメチルアクリル酸t-ブチル、3,5-HFA-STの共重合体」

【化33】



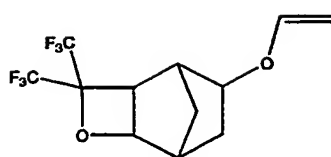
還流冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、窒素気流下で化合物（11）（3.0g）、 α トリフルオロメチルアクリル酸t-ブチル（4.8g）、3,5-HFA-ST（6.5g）、酢酸n-ブチル（15.0g）、AIBN（200mg）を入れ、60℃のオイルバスで加熱して20時間攪拌した。反応終了後、n-ヘキサン（400ml）に投入して攪拌し、生成した沈殿をろ過して取り出した。これを50℃で18時間真空乾燥し、白色固体のポリマー（ポリマー6）（7.7g）を得た。構造はNMRで確認した。また、分子量に関して（Mw、Mw/Mn）はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC、標準ポリスチレン）から求めた。結果を表1に示した。

【0063】

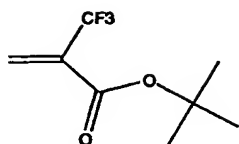
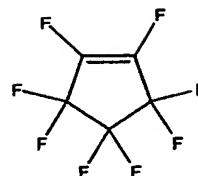
〔実施例15〕

「化合物（11）、 α トリフルオロメチルアクリル酸t-ブチル、オクタフルオロシクロペンテンの共重合体」

【化 3 4】



11

 α トリフルオロメチルアクリル酸 t-ブチル

オクタフルオロシクロペンテン

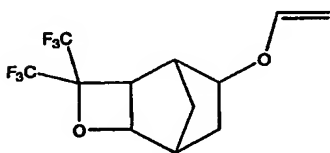
還流冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、窒素気流下で化合物 (11) (3.0g)、 α トリフルオロメチルアクリル酸 t-ブチル (4.8g)、オクタフルオロシクロペンテン (3.2g)、酢酸 n-ブチル (11.0g)、AIBN (200mg) を入れ、60℃のオイルバスで加熱して20時間攪拌した。反応終了後、n-ヘキサン (400ml) に投入して攪拌し、生成した沈殿をろ過して取り出した。これを50℃で18時間真空乾燥し、白色固体のポリマー (ポリマー7) (4.3g) を得た。構造はNMRで確認した。また、分子量に関して (M_w 、 M_w/M_n) はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC、標準ポリスチレン) から求めた。結果を表1に示した。

【0064】

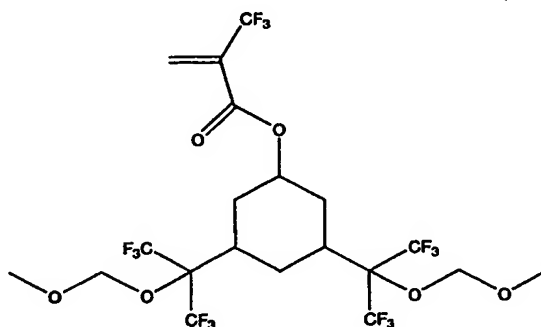
〔実施例 16〕

「化合物 (11)、TFMA-3,5-HFA-CHOH-MOMの共重合体」

【化 3 5】



11



TFMA-3,5-HFA-CHOH-MOM

還流冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、窒素気流下で化合物 (11) (3.0g)、TFMA-3,5-HFA-CHOH-MOM (6.3g)、酢酸 n-ブチル (18.6g)、AIBN (150mg) を入れ、60℃のオイルバスで加熱して20時間攪拌した。反応終了後、n-ヘキサン (400ml) に投入して攪拌し、生成した沈殿をろ過して取り出した。これ

を 50℃で 18 時間真空乾燥し、白色固体のポリマー（ポリマー 8）（6.6g）を得た。構造は NMR で確認した。また、分子量に関して（ M_w 、 M_w/M_n ）はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC、標準ポリスチレン）から求めた。結果を表 1 に示した。

【0065】

【表 1】

実施例	仕込モノマー	生成ポリマー (収量)	分子量 Mw (Mw/Mn)
9	化合物 <u>12</u> (10.0g)	ポリマー- <u>1</u> (8.9g)	33,000 (1.5)
10	化合物 <u>12</u> (7.2g) メチルアタマンチルメタクリレート (2.8g)	ポリマー- <u>2</u> (8.0g)	26,000 (1.5)
11	化合物 <u>12</u> (6.4g) メチルアタマンチルメタクリレート (2.6g) 無水マレイン酸 (1.0g)	ポリマー- <u>3</u> (7.3g)	20,100 (1.4)
12	化合物 <u>11</u> (3.5g) α トリフルオロメチルアクリル酸 t-ブチル (2.5g)	ポリマー- <u>4</u> (5.3g)	51,900 (1.7)
13	化合物 <u>11</u> (4.0g) メタクリロニトリル (0.3g) α トリフルオロメチルアクリル酸 t-ブチル (1.7g)	ポリマー- <u>5</u> (4.8g)	32,000 (1.6)
14	化合物 <u>11</u> (3.0g) α トリフルオロメチルアクリル酸 t-ブチル (4.8g) 3,5-HFA-ST (6.5g)	ポリマー- <u>6</u> (7.7 g)	27,000 (1.6)
15	化合物 <u>11</u> (3.0g) α トリフルオロメチルアクリル酸 t-ブチル (4.8g) オクタフルオロシクロペンテン (3.2g)	ポリマー- <u>7</u> (4.3 g)	14,000 (1.5)
16	化合物 <u>11</u> (3.0g) TFMA-3,5-HFA-CHOH-MOM (6.3g)	ポリマー- <u>8</u> (6.6 g)	19,000 (1.4)

【0066】

〔実施例 17〕

実施例 9～16 の高分子化合物を、プロピレングリコールメチルアセテートに溶解させ、固形分 14% になるように調整した。さらに高分子化合物 100 重量部に対して、酸発生剤としてみどり化学製トリフェニルスルフォニウムトリフレート (TPS105) を 2 重量部になるように溶解し、2 種類のレジスト溶液を調整した。これらをスピコートし、膜厚 100 ナノメートルの光透過率を波長 157 nm にて測定したところ、実施例 9、10、11、12、13、14、15、16 に対しそれぞれ 52%、38%、35%、50%、55%、57%、72%、67% であり、真空紫外域の波長で高い透明性を発現した。

【0067】

次いで、全レジスト溶液を孔径 0.2 μm のメンブランフィルターでろ過した後、各組成物溶液をシリコンウェハー上にスピコートし膜厚 250 ナノメートルのレジスト膜を得た。120℃でプリバークを行った後、フォトマスクを介して 248 nm 紫外線での露光を行ったのち、130℃でポストエクスポージャーバークを行った。その後、2.38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23℃で 1 分間現像した。この結果、いずれのレジスト溶液からも高解像のパターン形状が得られ、基板への密着不良欠陥、成膜不良欠陥、現像欠陥、エッチング耐性不良欠陥もほとんど見られなかった。

【0068】

【発明の効果】

本発明は、新規なフッ素系環状化合物、フッ素系重合性単量体、フッ素系高分子化合物を提供し、新規なフッ素系環状化合物を用いて合成した高分子化合物は、紫外線領域から近赤外線領域に至るまでの幅広い波長領域で高い透明性を有し、かつ基板への高い密着性及び成膜性、高いエッチング耐性を併せ持ったレジスト材料に適し、特に、真空紫外波長領域のフォトリソ材料に適するものとなる。さらに、それを用いたパターン形成方法は、高解像のパターン形状の形成に適するものとなる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、新規なフッ素系環状化合物、フッ素系重合性単量体、フッ素系高分子化合物を提供し、紫外線領域から近赤外線領域に至るまでの幅広い波長領域で高い透明性を有し、かつ基板への高い密着性及び成膜性を併せ持ったレジスト材料、それを用いたパターン形成方法を提供することにある。

【解決手段】 ノルボルナジエン類とヘキサフルオロアセトンから誘導されるオキサシクロペンタン又はオキサシクロブタン構造を有する新規なフッ素系環状化合物を見出した。このフッ素系環状化合物またはその誘導体を用いて重合又は共重合したフッ素系高分子化合物を用いることにより、優れたレジスト材料及びそれを用いた微細パターン形成方法を見出した。

【選択図】 なし

特願 2003-120921

出願人履歴情報

識別番号

[000002200]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住所

山口県宇部市大字沖宇部 5253 番地

氏名

セントラル硝子株式会社